

Rank(R)
R 1 OF 1Database
WPIL
Mode
Page

XRAM Acc No: C83-031953

Aluminium plated steel panels treatment by applying aq. aminosilane soln. and then heating, gives high blister resistance

Index Terms: PLATE STEEL PANEL TREAT ALUMINIUM@ APPLY AQUEOUS AMINO SILANE SOLUTION HEAT HIGH BLISTER RESISTANCE

Patent Assignee: (NISI) NISSHIN STEEL KK

Number of Patents: 002

Patent Family:

| CC Number | Kind | Date | Week | |
|-------------|------|--------|------|---------|
| JP 58030372 | A | 830222 | 8313 | (Basic) |
| JP 88034793 | B | 880712 | 8831 | |

Priority Data (CC No Date): JP 81126683 (810814)

Abstract (Basic): Prepn. of aluminium-plated coated steel panel of high blister resistance comprises treating an aluminium-plated steel panel (degreased beforehand) with an aq. aminosilane (pref. an aq. 0.1-10 wt.% aminopropyl trihydroxyl silane soln.) of pH 8-10. Then, the panel is subjected to heating (pref. at 90-150 deg.C for 10-60 sec.) for drying and bake finishing.

The method is useful for improving the blister resistance of baking finish steel panels using aluminium plated steel panels as the base metal. The blister resistance is improved compared to prior art chromate treatments. The method is expected to improve corrosion resistance. (6pp)

File Segment: CPI

Derwent Class: M13; P42;

Int Pat Class: B05D-007/14; C23F-007/00; B05D-003/10; C23C-022/66

Manual Codes (CPI/A-N): M13-B

(C)1997 DERWENT INFO LTD ALL RTS. RESERV.



⑯ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-34793

| | | | |
|--------------|-------|-----------|-----------------------|
| ⑮ Int. Cl. 4 | 識別記号 | 庁内整理番号 | ②④公告 昭和63年(1988)7月12日 |
| B 05 D 7/14 | 1 0 1 | Z-8720-4F | |
| 3/10 | | K-6122-4F | |
| 7/24 | 3 0 2 | Y-8720-4F | |
| C 23 C 22/66 | | 8520-4K | 発明の数 1 (全6頁) |

⑬ 発明の名称 耐ブリストー性塗装アルミメッキ鋼板の製造方法

②特 願 昭56-126683

⑤公 開 昭58-30372

②出 願 昭56(1981)8月14日

③昭58(1983)2月22日

③発 明 者 増 原 憲 一 千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製鋼株式会社製品
研究開発センター内
③発 明 者 山 吉 和 雄 千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製鋼株式会社製品
研究開発センター内
③発 明 者 高 村 久 雄 千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製鋼株式会社製品
研究開発センター内
①出 願 人 日新製鋼株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号
③代 理 人 弁理士 野間 忠夫 外1名
審 査 官 田 中 久 直

1

2

⑥特許請求の範囲

1 脱脂処理したアルミメッキ鋼板をpHを8~10に調整した水性アミノシランで処理し加熱乾燥後、焼付塗装を施すことを特徴とする耐ブリストー性塗装アルミメッキ鋼板の製造方法。

2 水性アミノシランがアミノプロピルトリハイドロキシシランであり、その処理濃度が0.1~10重量%水溶液である特許請求の範囲第1項記載の耐ブリストー性塗装アルミメッキ鋼板の製造方法。

3 加熱乾燥条件が90~150℃、10~60秒である特許請求の範囲第1項または第2項記載の耐ブリストー性塗装アルミメッキ鋼板の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明はアルミメッキ鋼板を下地金属板とする焼付塗装鋼板の耐ブリストー性を改良した製造方法に関するものである。

一般に亜鉛メッキ鋼板やアルミメッキ鋼板を下地金属とする塗装鋼板においては、亜鉛やアルミニウムは下地の鉄に比較して卑の電位を示すため所謂犠牲防食効果により亜鉛やアルミニウムが選択的に溶出し、鋼素地を保護する。該亜鉛若しくはアルミニウムをメッキした鋼板を下地金属と

し、その上に塗装を施した塗装鋼板の場合は、亜鉛やアルミニウムの溶出に伴って発生する水素ガスや外界から塗膜を通して浸透した水蒸気により塗膜と下地金属面との間に内部圧を生じ塗膜を押し上げ、所謂フクレ(ブリストー)が発生する。

この様なフクレは当然ながら塗膜と下地金属面の間に空間が生じ、その部分に水分、或いは各種イオンが浸入し腐食を促進させる。また塗膜欠陥部や端面からの水分などの侵入についても同様に、その周辺部よりフクレを生じ腐食を促進させる。

この様な傾向は亜鉛の方が大きく、耐ブリストー性としてはアルミニウムの方が良好な筈であるが、通常のアルミメッキ鋼板を下地金属とした塗装鋼板は表面層にシリコンなどの不純物が偏析するため、或いはメッキ表面のメッキ欠陥などの原因から最適な処理方法が未だ提案されておらず、そのため塗膜の密着性も充分でなく、延いてはブリストー性も良好とは言えない。

アルミメッキ鋼板の塗装前処理としては陽極酸化、クロメート処理、リン酸皮膜処理などによる方法が提案されて来ている。しかしクロメート処理はクロムの排水処理などの公害問題があるし、

リン酸皮膜処理についてはスラッジ処理の問題がある。

そこで本発明者等は水系で長期安定性に優れたアミノシランをアルミメッキ鋼板の塗装前処理を行なうことによりアルミメッキ鋼板と塗料との密着性、化成処理皮膜としての耐水性に優れ、しかも塗料との界面で塗料の硬化剤としても働き公害防止的観点からも好適な方法を見出すに至った。

本発明は下地金属がアルミメッキ鋼板である塗装焼付けされて送られた塗装鋼板の耐ブリストー性の向上について提案するものである。

即ち、本発明は

- (1) 下地金属がアルミメッキ鋼板に限定されること、
 - (2) 水性のアミノシランで処理すること、
 - (3) アミノシラン水溶液のpHを8~10の範囲の弱アルカリ性に調整して用いること、
 - (4) 塗装前に加熱することによってシランの皮膜を形成させること、
 - (5) その上面に熱硬化性塗料を塗装・焼付けすること、
- などを主構成要件とする耐ブリストー性に優れた塗装アルミメッキ鋼板の製造方法に係るものである。

次に之等の要件について詳細に説明する。

先ず本発明に使用するアルミメッキ鋼板は溶融メッキ、蒸着メッキ、その他任意の方法で製造されたものでよい。使用される塗料としては金属との密着性、耐食性などの観点から主にエポキシ/硬化剤系の様に熱硬化性塗料が用いられる。

本発明では塗料系としてビスフェノールA型のエポキシやエポキシポリエステル、エポキシアクリル、エポキシウレタンなどの変性エポキシ系やポリエステル系或いは変性ポリエステル系と硬化剤との組合わせ系の塗料がシランカップリング剤との反応性の観点から好ましい。

シランカップリング剤の作用機構はよく知られているが、シランカップリング剤を $RSiX_3$ で表わすと無機物表面の水分などで加水分解されて



となり無機物表面に吸着されてシロキサン結合の皮膜を形成し緻密な耐水性皮膜となる。

また有機官能基Rは塗料のポリマーと反応し、密着性の向上に寄与する。

一方、塗装前処理としては無公害の水系処理を採用出来れば公害処理や防曝設備などが不要である。

しかるに従来、シランカップリング剤の水系処理は余り効果が無かったが、本発明では元来水系のアミノシランを用い、その好適条件を探索した点に意義がある。即ち、顔料に非水性ベヒクルとシランカップリング剤とを加えてアンカー材とする従来知られている方法ではなく、本発明では塗膜と下地金属との間に水性アミノシランを用いて形成した膜状物を介在させることを特徴としており、両者の技術は根本的に相違している。

故にアミノシランとしては下記構造のアミノプロピルトリハイドロキシシランが適している。



このことは水溶液中で水系結合により安定に存在し、水に如何なる割合でも安定に混合出来、貯蔵においても危険物として取扱う必要がなく任意に水で希釈したものも保存可能である。また塗料に対しては前記した如く活性水素を有するアミノ基が塗料の硬化剤として作用するため塗膜と下地金属との間に強固な密着が得られる。

本発明に使用する水性アミノシランの1種である水溶性のアミノプロピルトリハイドロキシシランの濃度はアルミメッキ鋼板上に塗布・乾燥後の皮膜量と関連し、多量に塗布されると、そのアミノシランの架橋物自体破壊されたり効果が飽和したりするので処理水溶液の濃度は0.1~10重量%の範囲内であり且つ処理時間は10~20秒間の範囲でコントロールする必要がある。

また処理液のpHは鋼板面を軽度アルカリ洗浄するため8~10の範囲にする必要がある。

上記した様にアミノシランはアルミメッキ鋼板の表面でハイドロキシ基が吸着し、加熱によつて緻密なシロキサン結合の耐水皮膜を形成すること、本発明では上面に塗装する場合には水分が残存していると焼付時にワキが発生すること、などの理由でアミノシランの水溶液を塗布後、90~150°Cで乾燥する必要がある。

本発明は処理工程が簡単でしかも公害処理の必要のないアルミメッキ鋼板を下地とする塗装金属板の製造方法であり、耐ブリストー性は従来のクロメート処理に比較して改良され、延いては耐食性の向上が期待出来るので、工業的価値が高いも

のと考える。

次に本発明を実施例によつて具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に制約されるものではない。

実施例 1

アルミメツキの厚みが夫々片面 8, 20, 30 μ のアルミメツキ鋼板類をアルカリ脱脂し、アミノプロピルトリハイドロキシシランの 1 重量% (pH 8.5), 5 重量% (pH 9.1), 10 重量% (pH 10.0) の夫々水溶液で 10 秒間浸漬後、ローラーで絞つた。この処理板を 100°C, 60 秒間加熱処理した。

次いで、上記処理を施したアルミメツキ鋼板にエポキシ系塗料をプライマーとして 5 μ , ポリエステル系塗料を 15 μ , 2coat-2bake して塗装鋼板を作成し、塗膜の密着性、耐食性、耐湿性などのテストを行なつた。

なお、塗膜の密着性は表に示す様な 3 水準の条件の下で行ない、耐食性は JIS Z2371 の塩水噴霧試験に準拠し、耐湿性は JIS K2246 の湿潤試験に準拠し、夫々次に示す様な試験項目及び試験方法に基づいて評価した。評価基準は表の欄外に示した。

ゴバン目エリクセン試験：

JIS K 5400 6.15 に準拠し、塗装試験片に対し 1 mm 平方のマス目を鋼素地に達するよ

うにカッターで切り込み、JIS B7729 に規定するエリクセン試験機で押出し、その部分にセロハンテープを貼り付け急速に剥がし、塗装面の異常の程度を観察した。

5 衝撃変形試験（デュボン衝撃変形試験）：

JIS G3312 8.5 に準拠し、直径 12.7 mm (1/2 インチ)、重さ 1 kg の重錘を 50 cm の高さから落下させ、セロハンテープを貼り付け急速に剥がし、塗装面の異常の程度を観察した。

180度折り曲げ試験：

JIS G3312 8.3 に準拠し、塗装試験片を 180 度折り曲げ、その内側に同じ厚さの板を所定枚数挟んで締め付け、折り曲げ部にセロハンテープを貼り付け急速に剥がし、塗装面の異常の程度を観察した。

エリクセン押出試験：

JIS K6744 8.2 に準拠し、JIS B7729 に規定するエリクセン押出機により塗装試験片を 6 mm 押出し、セロハンテープを貼り付け急速に剥がし、塗装面の異常の程度を観察した。表の Expl 3, 10~12, 19~21 が夫々実施例 1 であり、Exp9, 18, 27 は夫々従来のクロメート処理材である。

第 1 表

| 実施例 | 項目 アルミめっき鋼板の種類 | 処理条件 | | | 密 着 性 | | | | | | | | | |
|-----|-------------------|-----------------|-----------|-----------|-----------|------|----------------|----|----|-------------|----------------|----------------|----|----|
| | | アミノシラン濃度 (%) | 塗装前の加熱条件 | | 常 態 | | | | | 沸騰水 2 時間浸漬後 | | | | |
| | | | 温度 (℃) | 時間 (秒) | ゴバン目エリクセン | 衝撃変形 | 180度 折り 曲 げ | | | ゴバン目エリクセン | 衝撃変形 | 180度 折り 曲 げ | | |
| | | | | | | | 0t | 2t | 4t | | | 0t | 2t | 4t |
| 1 | 片面 8 μ | 1 | 100 | 60 | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | ◎ |
| 2 | 厚さ | 5 | // | // | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ○ | ◎ |
| 3 | | 10 | // | // | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ○ | ◎ |
| 4 | | 1 | 100 | 10 | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ○ | ◎ |
| 5 | | 1 | // | 30 | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ○ | ◎ |
| 6 | | 1 | 150 | 10 | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ○ | ◎ |
| 7 | | 1 | // | 30 | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | ◎ |
| 8 | | 1 | // | 60 | ◎ | ◎ | ○ ⁺ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | ◎ |
| 9 | 比較例 | クロメート処理 | 100 | 60 | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | △ | ○ | ◎ |
| 10 | 片面 20 μ | 1 | 100 | 60 | ◎ | ◎ | ○ ⁺ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ ⁺ | ○ | ◎ | ◎ |
| 11 | 厚さ | 5 | // | // | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ ⁺ | ○ | ◎ | ◎ |
| 12 | | 10 | // | // | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | ◎ |
| 13 | | 1 | 100 | 10 | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | ◎ |
| 14 | | 1 | // | 30 | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | ◎ |
| 15 | | 1 | 150 | 10 | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | ◎ |
| 16 | | // | // | 30 | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ ⁺ | ○ | ◎ | ◎ |
| 17 | | // | // | 60 | ◎ | ◎ | ○ ⁺ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ ⁺ | ○ | ◎ | ◎ |
| 18 | 比較例 | クロメート処理 | 100 | 60 | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ ⁺ | ○ | ◎ | ◎ |
| 19 | 片面 30 μ | 1 | 100 | 60 | ◎ | ◎ | ○ ⁺ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ ⁺ | ○ ⁺ | ◎ | ◎ |
| 20 | 厚さ | 5 | // | // | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | ◎ |
| 21 | | 10 | // | // | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | ◎ |
| 22 | | 1 | 100 | 10 | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | ◎ |
| 23 | | // | // | 30 | ◎ | ◎ | ○ ⁺ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ ⁺ | ◎ | ◎ |
| 24 | | // | 150 | 10 | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | ◎ |
| 25 | | // | // | 30 | ◎ | ◎ | ○ ⁺ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ ⁺ | ◎ | ◎ |
| 26 | | // | // | 60 | ◎ | ◎ | ○ ⁺ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ ⁺ | ○ ⁺ | ◎ | ◎ |
| 27 | 比較例 | クロメート処理 | 100 | 60 | ◎ | ◎ | ○ ⁺ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ ⁺ | ◎ | ◎ |

| 実施例 | 密着性 | | | | 耐食性：塩水噴霧試験 (JIS Z 2371)1000時間後 | | | | | 耐湿性：湿潤試験 (JIS K 2246)1500時間後 | | | | |
|-----|-------------------|----------------|--------------|----------------|-----------------------------------|------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|---------------------------------|------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|
| | 200℃、100時間加熱後 | | | | | | | | | | | | | |
| | ゴバン 目エリ クセン | 衝撃 変形 | 180度折 り曲げ | | 平坦 部 | 端面 (mm) | クロス カット 部 (mm) | エリク セン6 mm押し 出し部 | 180度 2t折 り曲 げ部 | 平坦 部 | 端面 (mm) | クロス カット 部 (mm) | エリク6 mm押し 出し部 | 180度 2t折 り曲 げ部 |
| | | | 2t | 4t | | | | | | | | | | |
| 1 | △ | △ | × | △ | ◎ | 17.0 | 3 | ◎ | ○ | ◎ | 1.5 | 1 | ◎ | ○ ⁺ |
| 2 | △ | △ ⁻ | × | △ ⁻ | ◎ | 16.5 | 3 | ◎ | ○ | ◎ | 1.5 | 1 | ◎ | ○ ⁺ |
| 3 | △ ⁻ | △ ⁻ | × | △ ⁻ | ◎ | 18.0 | 3.5 | ◎ | ○ | ◎ | 2 | 1.5 | ◎ | ○ ⁺ |
| 4 | △ | △ | × | △ | ◎ | 20.0 | 3.5 | ○ ⁺ | ○ ⁺ | ◎ | 2 | 1.5 | ◎ | ○ ⁺ |
| 5 | △ | △ | × | △ | ◎ | 20.0 | 3 | ◎ | ○ | ◎ | 1.5 | 1 | ◎ | ○ ⁺ |
| 6 | △ | △ | × | △ | ◎ | 19.0 | 3 | ○ ⁺ | ○ ⁺ | ◎ | 1.5 | 1 | ◎ | ○ ⁺ |
| 7 | △ | △ | × | △ | ◎ | 17.0 | 2 | ◎ | ○ ⁺ | ◎ | 1 | 1 | ◎ | ◎ |
| 8 | △ ⁺ | △ | × | △ ⁺ | ◎ | 13.0 | 1.5 | ◎ | ◎ | ◎ | 1 | 0.5 | ◎ | ◎ |
| 9 | × | △ ⁻ | × | × | ◎ | 27.0 | 4 | ○ ⁺ | ○ ⁺ | ◎ | 3 | 2 | ◎ | ○ ⁺ |
| 10 | ○ | ○ ⁻ | × | △ | ◎ | 5.5 | 1.0 | ○ ⁺ | ○ ⁺ | ◎ | 1 | 1.5 | ◎ | ○ ⁺ |
| 11 | ○ | ○ ⁻ | × | △ | ◎ | 5.5 | 1.0 | ○ ⁺ | ○ ⁺ | ◎ | 1 | 1.5 | ◎ | ○ ⁺ |
| 12 | ○ ⁻ | △ ⁺ | × | △ | ◎ | 6.0 | 1.0 | ○ ⁺ | ○ ⁺ | ◎ | 1 | 1.5 | ◎ | ◎ |
| 13 | ○ | ○ ⁻ | × | △ | ◎ | 6.5 | 1.5 | ○ ⁺ | ○ ⁺ | ◎ | 1.5 | 1.5 | ◎ | ○ ⁺ |
| 14 | ○ | ○ ⁻ | × | △ | ◎ | 6.0 | 1.0 | ○ ⁺ | ○ ⁺ | ◎ | 1 | 1.5 | ◎ | ○ ⁺ |
| 15 | ○ | ○ ⁻ | × | △ | ◎ | 6.0 | 1.0 | ○ ⁺ | ○ ⁺ | ◎ | 1 | 1.5 | ◎ | ○ ⁺ |
| 16 | ○ | ○ ⁻ | × | △ | ◎ | 5.0 | 0.5 | ◎ | ○ ⁺ | ◎ | 1 | 1 | ◎ | ◎ |
| 17 | ○ | ○ | × | △ | ◎ | 5.0 | 0.5 | ◎ | ◎ | ◎ | 1 | 1 | ◎ | ◎ |
| 18 | △ | △ | × | × | ◎ | 9.5 | 1.0 | ○ ⁺ | ○ ⁺ | ◎ | 2.5 | 2 | ◎ | ○ ⁺ |
| 19 | ○ | ○ ⁻ | × | △ | ◎ | 3.5 | 0.5 | ◎ | ◎ | ◎ | 1 | 1.5 | ◎ | ○ ⁺ |
| 20 | ○ | ○ ⁻ | × | △ | ◎ | 3.5 | 0.5 | ◎ | ◎ | ◎ | 1 | 1 | ◎ | ○ ⁺ |
| 21 | ○ ⁻ | △ ⁺ | × | △ | ◎ | 4.0 | 0.5 | ◎ | ◎ | ◎ | 1 | 1 | ◎ | ◎ |
| 22 | △ ⁺ | △ | × | △ | ◎ | 4.0 | 0.5 | ○ ⁺ | ○ ⁺ | ◎ | 1 | 1.5 | ◎ | ○ ⁺ |
| 23 | ○ | △ ⁺ | × | △ | ◎ | 3.5 | 0.5 | ◎ | ◎ | ◎ | 1 | 1.5 | ◎ | ○ ⁺ |
| 24 | ○ ⁻ | △ ⁺ | × | △ | ◎ | 3.5 | 0.5 | ◎ | ◎ | ◎ | 1 | 1 | ◎ | ○ ⁺ |
| 25 | ○ | △ ⁺ | × | △ | ◎ | 3.2 | 0.5 | ◎ | ◎ | ◎ | 1 | 1 | ◎ | ◎ |
| 26 | ○ | ○ ⁻ | × | △ | ◎ | 3.0 | 0 | ◎ | ◎ | ◎ | 1 | 0.5 | ◎ | ◎ |
| 27 | △ | △ | × | △ | ◎ | 8.0 | 1 | ◎ | ◎ | ◎ | 2 | 2 | ◎ | ○ ⁺ |

注1) 密着性の評価基準

◎：全く塗膜剥離無し

○：極く僅かに塗膜剥離したもの

△：かなり塗膜剥離したもの

×：著しく塗膜剥離したもの

注2) 耐食性、耐湿性の評価基準

◎：全く異状なし

○：極く僅かにフクレまたは錆が発生したもの

端面及びクロスカット部の数字はフクレまたは錆の侵入深さを示す。

十、一は評価の中間を示す。

表から明らかな如く、塩水噴霧試験や湿潤試験におけるプリスターの進行程度（ふくれ進行程度）、即ち各々のアルミめつき付着厚さにおける端面及びクロスカット部からのふくれ又は錆の進行の先端までの距離（mm）が比較例（No 9, 18, 27,）よりもアミノシランで処理した本発明の実施例（No 1～3, 10～12, 19～21）の方がいずれも小さく（ふくれ進行程度が遅い）、耐プリスター性に優れていることが判る。また、処理濃度が 1～10重量%では何れも比較例より良好で、本発明の範囲内では差は無い。

なお、加熱密着性においても向上が認められた。

実施例 2

実施例1と同様にアルカリ脱脂したアルミメッキ鋼板をアミノプロピルトリハイドロキシシランの1重量%水溶液で10秒間浸漬し、ローラー絞りした後、加熱条件を種々変えて検討した。

即ち、100℃で10秒と30秒；150℃で10秒，30秒，60秒夫々加熱処理した。

Exp4～8，13～17，22～26が本発明の実施例2であり、Exp9，18，27が同様に比較例である。

実施例1と同様に耐プリスター性は従来材より優れているが、本発明の範囲では加熱処理が充分な程、緻密な層が形成されるため耐プリスター性は向上していることが判る。